

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/28667 A1

- (51) 国際特許分類: **B01D 69/02**, 71/34, B32B 5/32, C08J 9/26, C08F 14/22, A61M 1/02 [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07313 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 宝珠山和泉 (HOSHUYAMA, Izumi) [JP/JP]; 〒233-0007 神奈川県横浜市港南区大久保3-1-3-302 Kanagawa (JP). 名古屋藤治 (NAGOYA, Fujiharu) [JP/JP]. 小熊一郎 (KOGUMA, Ichiro) [JP/JP]; 〒233-0007 神奈川県横浜市港南区大久保3-36-5 Kanagawa (JP).
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 20 日 (20.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- 特願平 11/301310 1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP
- 特願平 11/301330 1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, [続葉有]

(54) Title: HEAT-RESISTANT MICROPOROUS FILM

(54) 発明の名称: 耐熱性微多孔膜



(57) Abstract: A heat-resistant microporous film which comprises a thermoplastic resin having a crystal melting point of 140 to 300 °C and has a layer structure formed in the direction of thickness, wherein the layer structure comprises 5 to 100 % of a layer defined by (A) below and 0 to 95 % of a layer defined by (B) below: (A) a layer having only micropores which are voids within a spherulite, and (B) a layer having micropores which are voids within a spherulite and micropores which are voids being present between spherulites.

(57) 要約:

結晶融点が 140～300℃の熱可塑性樹脂を含む耐熱性微多孔膜であって、該微多孔膜が膜厚方向に形成された層状構造を有し、該層状構造が下記 (A) で定義される層 5～100%及び (B) で定義される層 95～0%を含む耐熱性微多孔膜:

(A) 微細孔が球晶内ボイドである層、

(B) 微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層。

WO 01/28667 A1

BEST AVAILABLE COPY



MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 耐熱性微多孔膜

## 5 技術分野

本発明は、結晶融点が140～300℃の熱可塑性樹脂を含む微多孔膜及びその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、血漿分画製剤やバイオ医薬品等の製剤を人体に投与する際に、製剤中に  
10 含まれるかもしれない細菌、ウィルス、及び病原性蛋白等の病原体に対する危機  
感がクローズアップされ、このような病原体を物理的に除去する技術として、分  
離膜による膜ろ過法が有用な手段として脚光を浴びつつある。このような用途に  
使用される微多孔膜は、一般に医用分離膜と呼ばれる。

ウィルスの種類は、小さいものでは、直径18～24nmのパルボウィルス、  
15 直径25～30nmのポリオウィルス、直径28～30nmのEMCウィルス、  
直径28～30nmのA型肝炎ウィルス等があり、このような微小ウィルス群に  
対して、孔径50nm程度の微多孔膜をプレフィルターとして利用できる。

中程度の大きさを持つウィルスとしては、直径40～45nmのB型肝炎ウィ  
ルス、直径45～55nmのSV40ウィルス、直径40～60nmのBVDウ  
20 イルス、直径60～70nmのシンドビスウィルス等があり、より大きいもので  
は直径80～100nmのHIVウィルス等や直径300nmに及ぶウィルスも  
ある。このようなウィルス群を膜ろ過法によって物理的に除去するためには少な  
くとも最大孔径が100nm以下の微多孔膜が必要であり、近年、特にパルボウ  
ィルス等の小型ウィルスの除去に対するニーズが高まっている。

25 一方、血漿分画製剤やバイオ医薬品の精製に用いられるウィルス除去膜には、  
ウィルス除去性能だけではなく、アルブミンやグロブリン等の生理活性物質の透  
過性が高いことが求められる。このため、孔径が数nm程度の限外ろ過膜や、さ  
らに孔径が小さい逆浸透膜等はウィルス除去膜として適当でない。

また、ウィルス除去に適した孔径を持つ微多孔膜であっても、限外ろ過膜のよ

うに、膜内部に大きなポイドを有し、表面のスキン層によって、ろ過特性を担っている微多孔膜は、ウイルス除去の確実性が低い。その理由は、スキン層に、常に有意な欠陥、例えばピンホール、亀裂等の欠陥が存在し、膜内部は、大きなポイドが存在するために、ウイルス除去にほとんど寄与しないためである。従って、

5 ウイルスを確実に除去するためには、膜内部に大きなポイドを含まない均質な構造を有する微多孔膜が望ましい。ここで言うスキン層とは、膜の片面ないし両面に存在する、それ以外の膜内部の部分に比して、緻密な構造を有する極めて薄い層をいう。

また、血漿分画製剤やバイオ医薬品等の製剤は一般に高粘度な液体であるため、

10 ろ過の際には高いろ過圧力をかけて透過速度を高めた方が工業的には生産性が高く好ましい。したがって、高いろ過圧力下において、破断、破裂、損傷、寸法変形などが起こらない高強度な微多孔膜が必要となる。特に微小孔径となる程、微多孔膜にかかるろ過圧力は高くなる傾向にあり、このような高いろ過圧力に耐えるためには極めて高い強度が要求される。

15 更に、医用分離膜は、その最終工程において、製品としての安全性を保証するために何らかの滅菌処理が施される。滅菌処理としては、薬剤を使用する方法、紫外線やγ線を照射する方法、水蒸気を使用して加熱する方法等がある。薬剤を使用すると、分離膜に微量ながら残留する薬剤が人体へ悪影響を及ぼす懸念がある。紫外線を使用すると、紫外線の透過力が低いため、不透明な素材の滅菌には

20 適さない。γ線を使用すると、分離膜に照射損傷を与える場合があり、信頼性に懸念がある。一方、水蒸気を使用する方法は、最も健全で確実な方法であり、好適である。したがって医用分離膜に使用される微多孔膜の素材は、膜を高温で水蒸気滅菌する必要から耐熱性が要求されることになる。

また、多くの場合、製剤の成分である蛋白質が分離膜に吸着してしまい、分離

25 膜の微孔が目詰まりして透過量が低下したり、製剤の成分が変質するトラブルが起きる。したがって、医用分離膜には、このような蛋白質吸着を防ぐために親水性が要求されることもある。用途に応じて、親水性を付与しうる素材であることが好ましい。

従来の微多孔膜は、①パルボウイルスに代表される小型ウイルスを十分除去で

- きる孔径を有しない、②内部に大きなボイドを有するために確実なウイルス除去能力を有しない、③表面に非常に緻密なスキン層があるために、グロブリンのような有用な生理活性物質を十分透過し得ない、④強度が低いために高い過圧力に耐えられず、十分なる過速度が得られない、⑤水蒸気滅菌に対応できる耐熱性を有しない等のいずれかの欠点があった。

- また、医用分離膜以外の用途においても、孔径分布、膜断面構造、強度、耐熱性等において、高い性能が要求されている。たとえば、薬液の精製工程、廃水処理、純水の予備製造工程等において、微粒子、おり、不純物等を除去する産業プロセス用フィルターには、一般的にはポリテトラフルオロエチレン樹脂製や金属製のフィルターが用いられている。産業プロセス用フィルターに要求されることは、様々なサイズの微粒子に対応した広い孔径帯域を持ち、耐薬品性のある素材から構成され、高温での使用に耐え、高い過圧力に耐えうる強度を有することである。また汎用フィルターであるため、低いコストも要求される。

- しかし、ポリテトラフルオロエチレン樹脂製のフィルターは、優れた耐熱性を有する反面、材料が高価であり、生産性に乏しい。金属製のフィルターもまた優れた耐熱性を有するが、メッシュ織物や焼結体で構成されているため、微粒子除去性能に劣る。したがって、この分野においても、広い孔径帯域をカバーし、安価な微多孔膜を提供できる技術が切望されている。

- その他、微多孔膜は、油水分離や液ガス分離用の分離膜として、上下水の浄化を目的とする分離膜として、そしてリチウムイオン電池のセパレーターやポリマー電池用の固体電解質支持体として利用されており、孔径分布、膜断面構造、強度、耐熱性等において、高い性能が要求されている。

- 特表平3-502180号公報及び特表平5-506883号公報には、熱誘起型液液相分離により形成されるポリマースtrand構造から構成される熱可塑性樹脂製又はポリフッ化ビニリデン樹脂製の多孔質材料が開示されている。該公報によれば、液液相分離機構を適用したため、本発明の請求項1に記載の微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである(B)層のみによって構成されており、サブミクロンオーダー、すなわち $0.1\mu\text{m}$ 以上の大孔径を有する微多孔膜しか得られず、微小ウィルス除去することができない。また、微多孔膜の強度もや

や劣る傾向があった。

いわゆる湿式法と呼ばれる非溶媒誘起型相分離を用いる様々な技術が、従来から開示されており、例えば特開昭58-91732号公報及び特開昭59-16503号公報が挙げられる。該公報によれば、膜中に20 $\mu$ m以上のマクロボイドを含まないことが開示されている。

また、特開平7-265674号公報には、溶液からのウィルス除去に使用するポリフッ化ビニリデン膜が開示されている。これらの非溶媒誘起型相分離法では、本発明の請求項1に記載の(A)層を構成するような球晶が生成せず、得られた微多孔膜は極めて強度が低いという欠点がある。

10 特開昭59-64640号公報には、熱誘起型固液相分離により形成される熱可塑性樹脂製の微孔質シート材料が開示されている。該公報においては、ポリフッ化ビニリデン樹脂に関する技術も開示されているが、該微孔質材料の断面の層状構造は、本発明明細書の比較例1で示すように、微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層(B)のみから構成されており、そのために極めて脆いとい

15 う欠点があった。

#### 発明の開示

本発明は、耐熱性を有し、孔径均一性に優れた層を有し、しかも高い透過性能を有する微多孔膜、更には高強度を有する微多孔膜を提供すること、及び該微多孔膜の製造方法を提供することを目的とする。

20 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、微細孔が球晶内ボイドで形成されている層(A)を一定以上の割合で含有すると、強度面や孔径均一性の面で優れた微多孔膜が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

即ち、本発明は、以下の通りである。

25 1. 結晶融点が140～300℃の熱可塑性樹脂を含む耐熱性微多孔膜であって、該微多孔膜が膜厚方向に形成された層状構造を有し、該層状構造が下記(A)で定義される層5～100%及び(B)で定義される層95～0%を含む耐熱性微多孔膜：

(A) 微細孔が球晶内ボイドである層、

(B) 微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層。

2. バブルポイント法で求めた最大孔径が10～150nm、気孔率が30～90%である上記1に記載の耐熱性微多孔膜、

3. バブルポイント法で求めた最大孔径が10～50nmである上記2に記載  
5 の耐熱性微多孔膜、

4. 熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン樹脂である上記1、2又は3に記載  
の耐熱性微多孔膜、

5. 結晶融点が140～300℃の熱可塑性樹脂及び可塑剤を含み、且つ熱誘  
起型固液相分離点を有する組成物を加熱して均一溶解し、50℃/分以上の冷却  
10 速度で冷却固化し、次いで該可塑剤の実質的部分を除去することを含む微多孔膜  
の製造方法であって、前記組成物が下記式(1)で定義する相分離点降下定数

( $\alpha$ ) 0～40℃を有する耐熱性微多孔膜の製造方法：

$$\alpha = 100 \times (T_C^0 - T_C) \div (100 - C) \quad (1)$$

(式中、 $\alpha$ は相分離点降下定数(℃)、 $T_C^0$ は熱可塑性樹脂の結晶化点(℃)、  
15  $T_C$ は組成物の熱誘起型固液相分離点(℃)、 $C$ は組成物中の熱可塑性樹脂の濃  
度(重量%)を表す)。

6. 加熱処理を施すことを含む上記5に記載の耐熱性微多孔膜の製造方法、

7. 親水化処理を施すことを含む上記5又は6に記載の耐熱性微多孔膜の製造  
方法、

20 8. 熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン樹脂である上記5、6又は7に記載  
の耐熱性微多孔膜の製造方法、

9. 可塑剤がフタル酸ジシクロヘキシル又はフタル酸ジアミルである上記8に  
記載の耐熱性微多孔膜の製造方法、  
である。

25 図面の簡単な説明

図1は、本発明の参考例1において示した熱誘起型固液相分離と同定されるポリ  
フッ化ビニリデン樹脂と可塑剤からなる混合物の混練トルク特性図である。

図2は、本発明の実施例1において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子  
顕微鏡(400倍)写真である。

図 3 は、本発明の実施例 1 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（1500 倍）写真である。

図 4 は、本発明の実施例 1 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（15000 倍）写真である。

- 5 図 5 は、本発明の実施例 2 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（400 倍）写真である。

図 6 は、本発明の比較例 1 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（400 倍）写真である。

- 10 図 7 は、本発明の比較例 1 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（1500 倍）写真である。

図 8 は、本発明の実施例 3 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（250 倍）写真である。

図 9 は、本発明の比較例 3 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（250 倍）写真である。

- 15 図 10 は、本発明の実施例 9 において得られた微多孔膜の断面構造の走査型電子顕微鏡（15000 倍）写真である。

- 図 11 は、本発明の微多孔膜の断面構造の模式図である。図中の記号 A は微細孔が球晶内ボイドである層、記号 B は微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層、記号 a は A の拡大図、記号 b は B の拡大図、記号 c は球晶、記号 d は球晶内ボイド、記号 e は球晶間ボイドを示す。
- 20

図 12 は、マルタ十字の典型的なパターン図である。図中の記号 f はマルタ十字像（球晶）を示す。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の微多孔膜において、球晶とは熱可塑性樹脂からなる放射状に成長した球状の結晶を指すものであり、該球晶の直径は好ましくは  $100\ \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $0.5\sim 50\ \mu\text{m}$ 、そして最も好ましくは  $1\sim 20\ \mu\text{m}$  である。
- 25

該球晶の断面形状は、樹脂濃度が 10 重量%未満の熔融液から樹脂を結晶化させた場合には真円状、又は楕円状となる場合もあるが、本発明のように樹脂濃度が 10 重量%以上の熔融液から結晶化させた場合には概ね多角形状となる。球晶



の直径が $100\mu\text{m}$ を超えると、微多孔膜の孔構造が粗大化して孔径の均一性が低下するため好ましくない。一方、球晶の直径がたとえば $0.1\mu\text{m}$ 未満のように非常に小さくなくても特に支障はないが、非現実的で極めて速い冷却速度が必要となるため、そのような微多孔膜は製造し難い。

- 5     該球晶を観察する第一の方法は、偏光顕微鏡を用いて、マルタ十字を観察することである。後述する本発明の図12に、偏光顕微鏡により観察したマルタ十字の典型的なパターンを掲載した。第二の方法は、レーザー小角散乱法を用いて、HV散乱像がクローバー状となることを観察することである。

- 本発明の微多孔膜において、球晶内ボイドとは、球晶の内部に多数存在する微小な空隙空間を指す。球晶内ボイドは、樹脂が固液相分離して結晶を生成する際に、可塑剤の微小な液滴が球晶内部に取り残されて生成するものである。本発明の微多孔膜の(A)で定義される層の孔構造においては、球晶内ボイドが相互に連通して3次元的な孔経路を形成している。
- 10

- 本発明の微多孔膜において、球晶間ボイドとは、隣接する球晶の相互間に境界を形成するように存在する粗大な空隙空間を指す。球晶間ボイドは、樹脂が固液相分離して結晶を生成する際に、可塑剤が球晶の外部に排除されて、隣接する球晶の相互間に液溜まりとして生成するものである。本発明の微多孔膜の(B)で定義される層の孔構造においては、球晶間ボイドが相互に連通して3次元的な孔経路を形成している。球晶間ボイドによる孔構造は、微細孔が球晶内ボイドによる層と比較して、孔径が大きくなるとともに、孔径均一性に劣り、最大孔径 $150\text{nm}$ 以下の均一性に優れた微細孔の形成は困難である。
- 15
- 20

- 本発明の微多孔膜は、膜厚方向に下記(A)で定義される層を $5\sim 100\%$ 、及び下記(B)で定義される層 $95\sim 0\%$ を含むことを必須とし、下記(A)で定義される層 $30\sim 100\%$ を含み、下記(B)で定義される層 $70\sim 0\%$ であることが好ましく、下記(A)で定義される層 $50\sim 100\%$ を含み、下記(B)で定義される層 $50\sim 0\%$ であることが最も好ましい。本発明の微多孔膜は、上記の範囲を満足すればその他の層を含んでいてもよい。
- 25

下記(A)で定義される層が $5\%$ 未満であると、孔径均一性に優れた層による高精度の濾過性能が失われてしまう。また、膜の強度が低下してしまう。

(A) 微細孔が球晶内ボイドである層

(B) 微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層

本発明の微多孔膜における多孔構造の特徴、すなわち、球晶、球晶内ボイド、球晶間ボイド、微細孔が球晶内ボイドである層、微細孔が球晶内ボイド及び球晶

5 間ボイドである層の態様を図11に説明図として示す。

本発明の微多孔膜の最大孔径は、10～150nmであることが好ましく、より好ましくは10～100nm、さらに好ましくは、10～50nmである。最大孔径が10nm未満ではグロブリン等の生理活性物質の透過性やろ過速度が低下し、150nmを超えるとウイルス除去性能が低下する。ここで言う最大孔径  
10 は、バブルポイント法で測定した値である。

本発明の微多孔膜の最大孔径と見掛けの孔径の比率は、好ましくは1～15、さらに好ましくは1.2～12、最も好ましくは1.5～10である。該比率は最大孔径を透過法による見掛けの孔径で除した数値であり、微多孔膜の孔径の均一性を評価する指標である。該比率が1に近い数値を示す場合は、理論上、単分散の孔径を有し、かつ孔経路が膜厚方向に直線的に形成されていることを表し、理想的な透過量を得ることができるため、このような微多孔膜はスクリーンろ過を目的とする用途に好適である。一方、該比率が15に近い数値を示す場合は、若干の孔径分布を有するか、又は孔経路に曲路性を有することを表し、透過量は犠牲になるものの、反面、曲路性ゆえにウイルスや微粒子を除去する性能に優れるため、デプスろ過を目的とする用途に好適である。しかし、該比率が15を超えると、孔径均一性が悪くなるため好ましくない。  
15  
20

本発明の微多孔膜の気孔率は、30～90%であることが好ましく、さらに好ましくは35～85%、そして最も好ましくは35～80%である。気孔率が30%未満であると、ろ過速度が不十分となり、90%を超えるとウイルス等の除去の確実性が低下するとともに、微多孔膜の強度が不十分となる。  
25

本発明の微多孔膜の膜厚は、好ましくは1μm～10mm、さらに好ましくは5μm～5mm、そして最も好ましくは10μm～1mmである。膜厚が1μm未満であるとウイルス除去の確実性が低下するとともに、微多孔膜の強度が不十分となる傾向があり好ましくない。10mmを超えると透過性能が不十分となる

傾向があり好ましくない。

本発明の微多孔膜の透水量は液体透過性を代表する性能を意味し、好ましくは  $10 \sim 2 \times 10^4$  であり、さらに好ましくは  $20 \sim 1 \times 10^4$ 、そして最も好ましくは  $50 \sim 5 \times 10^3$  である。該透水量は膜厚  $100 \mu\text{m}$  に規格化した数値で  
5 あり、単位は  $\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{時}/100 \mu\text{m}$  である。透水量が  $10$  未満であると液体の透過量が悪くなり分離膜としての基本性能が損なわれ、 $2 \times 10^4$  を超えると微多孔膜の強度が損なわれるため好ましくない。

本発明の微多孔膜の透気度はガス透過性を代表する性能を意味し、好ましくは  $100 \sim 1 \times 10^5$  であり、さらに好ましくは  $500 \sim 5 \times 10^4$ 、そして最も  
10 好ましくは  $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  である。該透気度は、膜厚  $100 \mu\text{m}$  に規格化した数値であり、単位は  $\text{秒}/\text{in}^2/\text{cmHg}/100 \text{cm}^3/100 \mu\text{m}$  である。透気度が  $100$  未満であると微多孔膜の強度が損なわれるため好ましくない。一方、透気度が  $1 \times 10^5$  を超えると液体やガス等の透過量が悪くなり分離膜としての基本性能が損なわれるため好ましくない。

15 本発明の微多孔膜の引張破断強度は、少なくとも  $1$  軸方向に  $10 \text{kgf}/\text{cm}^2$  以上であることが好ましく、さらに好ましくは  $15 \sim 800 \text{kgf}/\text{cm}^2$ 、そして最も好ましくは  $20 \sim 500 \text{kgf}/\text{cm}^2$  である。引張破断強度が  $10 \text{kgf}/\text{cm}^2$  未満であると、折り曲げ、摩擦、異物による損傷、又はろ過の際の加圧による破裂などのトラブルが微多孔膜に発生し易くなるため好ま  
20 しくない。一方、引張破断強度がたとえば  $1000 \text{kgf}/\text{cm}^2$  を超えるような高強度となってもそのこと自体に特に支障はないが、そのような微多孔膜は実質的に製造し難い。

本発明の微多孔膜の引張破断伸度は、少なくとも  $1$  軸方向に  $10\%$  以上であることが好ましく、さらに好ましくは  $20 \sim 1500\%$ 、そして最も好ましくは  $3$   
25  $0 \sim 1000\%$  である。引張破断伸度が  $10\%$  未満であると、折り曲げ、摩擦、異物による損傷、又はろ過の際の加圧による破裂などのトラブルが微多孔膜に発生し易くなるため好ましくない。一方、引張破断伸度がたとえば  $2000\%$  を超えるような高い値となっても、そのこと自体に特に支障はないが、そのような微多孔膜は実質的に製造し難い。

本発明の微多孔膜の突き刺し強度は、少なくとも  $100 \text{ g f} / 100 \mu\text{m}$  であることが好ましい。該突き刺し強度は、突き刺し試験における破壊点で観測される最大荷重を膜厚  $100 \mu\text{m}$  に規格化した数値である。突き刺し強度が  $100 \text{ g f} / 100 \mu\text{m}$  未満であると、折り曲げ、摩擦、異物による損傷、又はろ過の際の加圧による破裂などのトラブルが微多孔膜に発生する傾向があり好ましくない。一方、突き刺し強度はそれ自体が高すぎることににより特に支障はないが、たとえば  $1000 \text{ g f} / 100 \mu\text{m}$  を超えるような微多孔膜は実質的に製造しがたい。

本発明の微多孔膜の突き刺し深さは、 $2 \sim 10 \text{ mm}$  であることが好ましい。突き刺し深さが  $2 \text{ mm}$  未満であると、折り曲げ、摩擦、異物による損傷、又はろ過の際の加圧による破裂などのトラブルが微多孔膜に発生する傾向があり好ましくない。一方、突き刺し深さが  $10 \text{ mm}$  を超えると、ろ過の際の加圧によって変形してしまう傾向があり好ましくない。

本発明の微多孔膜の突き刺し試験におけるエネルギーは、少なくとも  $2 \text{ mJ} / 100 \mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは  $2.5 \sim 50 \text{ mJ} / 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $3 \sim 30 \text{ mJ} / 100 \mu\text{m}$  である。該突き刺し試験におけるエネルギーは、膜厚  $100 \mu\text{m}$  に規格化した数値である。突き刺し試験におけるエネルギーが  $2 \text{ mJ} / 100 \mu\text{m}$  未満であると、強度が不十分となる傾向があり、高いろ過圧に耐えられないおそれがある。一方、突き刺し試験におけるエネルギーはそれ自体が高すぎることににより特に支障はないが、たとえば  $100 \text{ mJ} / 100 \mu\text{m}$  を超えるような微多孔膜は実質的に製造し難い。

本発明の微多孔膜の破裂強度は、 $30 \sim 500 \text{ kg f} / \text{cm}^2$  であることが好ましく、より好ましくは  $35 \sim 400 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ 、特に好ましくは  $40 \sim 300 \text{ kg f} / \text{cm}^2$  である。破裂強度が  $30 \text{ kg f} / \text{cm}^2$  未満であると強度が不十分となる傾向があり、高いろ過圧力に耐えられないおそれがある。一方、破裂強度はそれ自体が高すぎることににより特に支障はないが、たとえば  $500 \text{ kg f} / \text{cm}^2$  を超えるような微多孔膜は実質的に製造し難い。

本発明の微多孔膜の製造方法としては、熱可塑性樹脂及び可塑剤を含む組成物を加熱して均一熔融し、冷却固化した後に、該可塑剤の実質的部分を除去するこ

とにより行う。上記製造方法において、加熱処理及び／又は親水化処理を施すことを含むことが好ましい。加熱処理は微多孔膜の強度や耐熱性をさらに向上させる効果があり、親水化処理はグロブリン等の生理活性物質の吸着を防止する効果がある。

- 5     本発明において使用する熱可塑性樹脂は、140～300℃の結晶融点を持つことが必須であり、好ましくは145～250℃、さらに好ましくは150～200℃である。結晶融点が140℃未満の熱可塑性樹脂を使用すると、医用分離膜用途においては不可欠な水蒸気滅菌工程や、その他の産業用途において重要な要求性能となっている高温ろ過工程における熱に対する微多孔膜の耐久力を失う
- 10    ことになってしまう。一方、結晶融点が300℃を超える熱可塑性樹脂を使用すると、本発明の製造方法における樹脂と可塑剤を加熱して均一熔融させる操作が困難となり、成形加工性に劣ってしまう。

- 本発明において使用する熱可塑性樹脂とは、通常の圧縮成形、押出成形、射出成形、インフレーション成形、及びブロー成形に使用する結晶性を有する熱可塑
- 15    性樹脂を指すものであり、ポリプロピレン樹脂、ポリ4-メチル1-ペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン1
- 20    1、ナイロン12、ナイロン46等のポリアミド樹脂；ポリフッ化ビニリデン樹脂、エチレン／テトラフルオロエチレン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；及びポリアセタール樹脂等が使用できる。ポリフッ化ビニリデン樹脂を使用すると、耐熱性と成形加工性のバランスが良く好ましい。

- 25    本発明において使用するポリフッ化ビニリデン樹脂とは、基本骨格がフッ化ビニリデン単位を含むフッ素系重合体を指すものであり、一般にはPVDFの略称で呼ばれる樹脂である。このようなポリフッ化ビニリデン樹脂としては、フッ化ビニリデン（VDF）のホモ重合体や、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、ペンタフルオロプロピレン（PFP）、テトラフルオロエチレン（TFE）、ク

ロロトリフルオロエチレン (CTFE)、及びパーフルオロメチルビニルエーテル (PFMVE) のモノマー群から選んだ1種又は2種のモノマーとフッ化ビニリデン (VDF) との共重合体を使用することができる。また、上記ホモ重合体及び共重合体を混合して使用することもできる。本発明においては、ホモ重合体  
5 を30～100重量%含むポリフッ化ビニリデン樹脂を使用すると微多孔膜の結晶性が向上し高強度となるため好ましく、ホモ重合体のみを使用することがさらに好ましい。

本発明において使用する熱可塑性樹脂の平均分子量は、5万～500万が好ましく、さらに好ましくは10万～200万、そして最も好ましくは15万～10  
10 0万である。該平均分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定等により得られる重量平均分子量を指すものであるが、一般に平均分子量が100万を超えるような樹脂については、正確なGPC測定が困難であるので、その代用として粘度法による粘度平均分子量をあてることができる。平均分子量が5万より小さいと、熔融成形の際のメルトテンションが無くなり成形性が  
15 悪くなったり、強度が低くなったりするので好ましくない。平均分子量が500万を超えると、均一に熔融混練し難くなる傾向があるので使用しない方が好ましい。

本発明において使用する可塑剤としては、熱可塑性樹脂と混合した際に樹脂の結晶融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒を用いる。可塑剤の形  
20 態は、概ね常温20℃において、液体であっても固体であっても差し支えない。また、熱可塑性樹脂との均一溶液を冷却した際に、熱誘起型固液相分離点を持つようないわゆる固液相分離系の可塑剤を用いることが必要である。

また、本発明において使用する可塑剤としては、下記式(1)で定義する組成物の相分離点降下定数が0～40℃であることが必要であり、好ましくは1～3  
25 5℃であり、さらに好ましくは5～30℃である。相分離点降下定数が40℃を超えると、球晶間ボイドが増加し、孔径の均一性や強度が低下してしまうため望ましくない。

$$\alpha = 100 \times (T_C^0 - T_C) \div (100 - C) \quad (1)$$

(式中、 $\alpha$ は相分離点降下定数(℃)、 $T_C^0$ は熱可塑性樹脂の結晶化点(℃)、

$T_C$ は組成物の熱誘起型固液相分離点(°C)、 $C$ は組成物中の熱可塑性樹脂の濃度(重量%)を表す。)

- 熱誘起型固液相分離点は、熱可塑性樹脂と可塑剤を含む所定濃度の組成物を予め溶融混練したものを試料として用い、熱分析法(DSC)により該樹脂の発熱
- 5 ピーク温度を測定することにより求めることができる。また、該樹脂の結晶化点は、予め該樹脂を溶融混練したものを試料として用い、同様に熱分析法により求めることができる。

- このような可塑剤としては、例えば熱可塑性樹脂としてポリフッ化ビニリデン樹脂を選択した場合には、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)又はフタル酸
- 10 ジアミル(DAP)が好ましい。また、2種以上の可塑剤を混合して使用する場合には、以下に列挙する第一群から選択した1種以上の可塑剤と、第二群から選択した1種以上の可塑剤を混合して使用することができる。ただし、2種以上の可塑剤を混合して使用する場合も、下記式(1)で定義する組成物の相分離点降下定数が0~40°Cであることが必要である。

$$15 \quad \alpha = 100 \times (T_C^0 - T_C) \div (100 - C) \quad (1)$$

(式中、 $\alpha$ は相分離点降下定数(°C)、 $T_C^0$ は熱可塑性樹脂の結晶化点(°C)、 $T_C$ は組成物の熱誘起型固液相分離点(°C)、 $C$ は組成物中の熱可塑性樹脂の濃度(重量%)を表す。)

- 第一群は、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジプロ
- 20 ピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジアミル(DAP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、トリメリット酸トリメチル、トリメリット酸トリプロピル、トリメリット酸トリブチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジブチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コ
- 25 ハク酸ジプロピル、コハク酸ジイソプロピル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジアミル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリアミル、トリアセチン、トリ

- プロピオン、トリブチリン、トリカプロイン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、アセトフェノン、エチレングリコールジアセテート、
- 5 エチレングリコールジプロピオネートからなる。

- 第二群は、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-ノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシル、トリメリット酸トリ2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソデシル、
- 10 ル、アゼライン酸ジ2-エチルヘキシル、セバシン酸ジn-オクチル、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸トリ2-エチルヘキシルからなる。

- 本発明において使用する熱可塑性樹脂と可塑剤を含む組成物において、該熱可塑性樹脂の含有量の下限は10重量%以上が好ましく、15重量%以上がより好ましく、20重量%以上が特に好ましい。また、該熱可塑性樹脂の含有量の上限
- 15 は90重量%以下が好ましく、80重量%以下がより好ましく、70重量%以下がさらに好ましく、60重量%以下が特に好ましい。該樹脂の濃度が10重量%未満であると膜強度が低下するため好ましくない。また、該樹脂の濃度が90重量%を超えると、孔径が小さくなりすぎる傾向があり、透過性能が低下する傾向があるので好ましくない。

- 20 本発明において、熱可塑性樹脂と可塑剤を含む組成物を均一熔融させる第一の方法は、該樹脂を押出機等の連続式樹脂混練装置に投入し、樹脂を加熱熔融させながら任意の比率で可塑剤を導入してスクリュウ混練することにより、均一溶液を得る方法である。投入する樹脂の形態は、粉末状、顆粒状、ペレット状の何れでもよい。また、このような方法によって均一熔融させる場合は、可塑剤の形態
- 25 は常温液体であることが好ましい。押出機としては、単軸スクリュウ式押出機、二軸異方向スクリュウ式押出機、二軸同方向スクリュウ式押出機等が使用できる。

熱可塑性樹脂と可塑剤を含む組成物を均一熔融させる第二の方法は、ヘンシェルミキサー等の攪拌装置を用いて、樹脂と可塑剤を予め混合して分散させ、得られた組成物を押出機等の連続式樹脂混練装置に投入して混練することにより、均



一溶液を得る方法である。投入する組成物の形態については、可塑剤が常温液体である場合はスラリー状とし、可塑剤が常温固体である場合は粉末状や顆粒状等とすればよい。

- 5 熱可塑性樹脂と可塑剤を含む組成物を均一熔融させる第三の方法は、ブラベンダーやミル等の簡易型樹脂混練装置を用いる方法や、その他のバッチ式混練容器内で熔融混練する方法である。該方法によれば、バッチ式の工程となるため生産性は良好とは言えないが、簡易でかつ柔軟性が高いという利点がある。

- 本発明において、冷却固化させて成形する第一の方法は、熱可塑性樹脂と可塑剤を含む均一溶液をＴダイ等を介してシート状に押し出し、熱伝導体に接触させて熱誘起型固液相分離点より十分に低い温度まで冷却することである。熱伝導体としては、金属、水、空気、又は可塑剤自身を使用することができるが、特に金属製のロールに接触させて冷却する方法が加工性が高く好ましい。また、金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込む等して、カレンダー成形又は熱間圧延を施すと、更に熱伝導の効率が高まり、シートの表面平滑性も向上するため好ましい。
- 10 15

冷却固化させて成形する第二の方法は、樹脂と可塑剤の均一溶液をサーキュラーダイや環状紡口等を介して円筒状ないし中空糸状に押し出し、冷媒浴中に引き込む、及び／又は、該円筒ないし中空糸の内側に冷媒を通す等して、熱誘起型固液相分離点より十分に低い温度まで冷却して冷却固化させる方法である。

- 20 冷却固化させて成形する第三の方法は、樹脂と可塑剤の均一溶液をシート状に成形したものを冷媒浴中に浸漬するか、又は冷却プレス機等で圧縮することにより、熱誘起型固液相分離点より十分に低い温度まで冷却して冷却固化させる方法である。

- 冷媒浴中の冷媒は、熱可塑性樹脂が溶解せず、また、熱交換が行われやすいものが好ましく、水が好適に採用される。中空糸を押し出す場合の、中空糸の内側に導入する冷媒は、中空糸の断面形状を安定化させる、すなわち、真円を保つ、偏肉を防ぐといった効果があり、空気その他、各種液体が採用される。
- 25

本発明において、冷却固化させる際の冷却速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが必要であり、好ましくは $100\sim 1\times 10^5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、さらに好ましくは $200\sim$

$2 \times 10^4$  °C/分である。冷却速度が50 °C/分未満であると、球晶が粗大となり、また球晶間ポイドが多数形成されてしまう傾向にあり、孔径の均一性や強度が低下してしまうため望ましくない。

- 本発明においては、可塑剤を除去するために抽出溶剤を使用する。抽出溶剤は
- 5 熱可塑性樹脂に対して貧溶媒であり、かつ可塑剤に対して良溶媒であり、沸点が微多孔膜の融点より低いことが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトンや
- 10 2-ブタノン等のケトン類、又は水が挙げられる。

- 本発明において、可塑剤を除去する第一の方法は、抽出溶剤が入った容器中に所定の大きさに切り取った微多孔膜を浸漬し十分に洗浄した後に、付着した溶剤を風乾させるか又は熱風によって乾燥させることである。この際、浸漬の操作や洗浄の操作を多数回繰り返して行くと微多孔膜中に残留する可塑剤が減少するの
- 15 で好ましい。また、浸漬、洗浄、及び乾燥の一連の操作中に微多孔膜の収縮を抑えるために、微多孔膜の端部を拘束することが好ましい。

- 可塑剤を除去する第二の方法は、抽出溶剤で満たされた槽の中に連続的に微多孔膜を送り込み、可塑剤を除去するのに十分な時間をかけて槽中に浸漬し、しかる後に付着した溶剤を乾燥させることである。この際、槽内部を多段分割することにより濃度差が形成された各槽に順次微多孔膜を送り込む多段法や、微多孔膜の走行方向に対し逆方向から抽出溶剤を供給して濃度勾配を形成させるための向
- 20 流法のような公知の手段を適用すると、抽出効率が高められ好ましい。第一及び第二の方法においては、何れも可塑剤を微多孔膜から実質的に除去することが重要である。実質的に除去するとは、分離膜としての性能を損なわない程度に、微
- 25 多孔膜中の可塑剤を除去することを指し、微多孔膜中に残存する可塑剤の量は1重量%以下となることが好ましく、さらに好ましくは100重量ppm以下である。微多孔膜中に残存する可塑剤の量は、ガスクロマトグラフィや液体クロマトグラフィ等で定量することができる。また、抽出溶剤の温度を、溶剤の沸点未満の範囲内で加温すると、可塑剤と溶剤との拡散を促進することができるので抽出

効率を高めることができ更に好ましい。

本発明においては、加熱処理を施すことが好ましく、これにより可塑剤を除去した際の微多孔膜の収縮の低減、微多孔膜の強度の向上、及び耐熱性の向上といった効果が得られる。加熱処理の方法としては、熱風中に微多孔膜を配して行う

- 5 方法、熱媒中に微多孔膜を浸漬して行う方法、又は加熱温調した金属製のロール等に微多孔膜を接触させて行う方法がある。

- 本発明において、加熱処理の温度は、熱可塑性樹脂の結晶融点 $T_M^0$ に対し、 $(T_M^0 - 100) \sim (T_M^0)^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $(T_M^0 - 50) \sim (T_M^0 - 5)^\circ\text{C}$ 、そして最も好ましくは $(T_M^0 - 30) \sim (T_M^0 - 10)^\circ\text{C}$ である。加熱処理の温度が $(T_M^0 - 100)^\circ\text{C}$ 未満であると加熱処理の効果が得られず、一方 $(T_M^0)^\circ\text{C}$ を超えると微多孔膜の細孔が閉塞して透過性が失われるため、いずれも好ましくない。
- 10

- 本発明において、親水化処理を施すことが好ましく、これによって微多孔膜に親水性を付与することができ、蛋白質の吸着を嫌う医用分離膜等に好適な微多孔
- 15 膜を得ることができる。親水化処理の方法としては、例えば、界面活性剤処理、グラフト、親水性高分子の混合や被覆等が挙げられるが、親水性の永続性や親水性添加物の漏洩の可能性を考慮すると、グラフトが最も好ましい。

界面活性剤処理としては、界面活性剤を溶解した溶液を微多孔膜に含浸した後に溶媒を蒸発させて行う方法等がある。

- 20 グラフトの方法としては、微多孔膜に電子線やガンマ線等の放射線を照射する、あるいは過酸化物を用いることによってラジカルを発生させ、ヒドロキシアルキルアクリレートやヒドロキシアルキルメタクリレート等の親水性モノマーを化学的に修飾する方法等がある。

- 親水性高分子の混合や被覆の方法としては、親水性高分子を本発明の熱可塑性樹脂に混合して微多孔膜を製造する方法や、親水性高分子を溶解した溶液を微多孔膜に含浸した後に溶媒を蒸発させて行う方法等がある。
- 25

本発明においては、本発明の利点を害さない範囲内で、さらに付加的処理を施してもよい。付加的処理としては、例えば、電離性放射線等による架橋処理、化学的表面修飾による官能基導入などが挙げられる。

本発明において使用する熱可塑性樹脂と可塑剤を含む組成物には、さらに目的に応じて、酸化防止剤、結晶核剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を混合しても差し支えない。

- 5 本発明の耐熱性を有する微多孔膜は、ウィルスや細菌等の除去、濃縮又は培地等に利用できる医用分離膜、薬液や処理水等から微粒子を除去する産業プロセス用フィルター、油水分離や液ガス分離用の分離膜、上下水の浄化を目的とする分離膜、リチウムイオン電池等のセパレーター、及びポリマー電池用の固体電解質支持体等の広範囲な用途に利用できるものである。

- 10 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚  $t$

シート形状の微多孔膜の膜厚は、ダイヤルゲージ（尾崎製作所製ピーコック NO. 25）を使用して測定した。

- 15 中空糸形状の微多孔膜の膜厚は、該膜の垂直断面を実体顕微鏡で撮影し、中空糸の外直径と内直径との差の  $1/2$  として計算した。

(2) 気孔率  $\varepsilon$

微多孔膜の体積 ( $\text{cm}^3$ ) と重量 ( $\text{g}$ ) を測定し、得られた結果から次式を用いて、気孔率  $\varepsilon$  (%) を計算した。

$$\text{気孔率} = 100 \times (1 - \text{重量} \div (\text{樹脂の密度} \times \text{体積}))$$

- 20 (3) 透水量  $W$

温度  $25^\circ\text{C}$  の純水の透過流束 ( $\text{mL}$ ) を測定し、膜厚 ( $\mu\text{m}$ )、試料面積 ( $\text{cm}^2$ )、差圧 ( $\text{atm}$ )、及び測定時間 (分) から、次式の通りに計算して透水量  $W$  ( $\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{時}/100\mu\text{m}$ ) とした。

$$\text{透水量} = 6 \times \text{透過流束} \times \text{膜厚} \div (\text{試料面積} \times \text{差圧} \times \text{測定時間})$$

- 25 (4) 透気度  $G$

JIS P-8117 に準拠し、ガーレー式透気度計を用い、 $100\text{cm}^3$  の空気が透過するのに要する透気時間を求め、膜厚  $100\mu\text{m}$  に規格化して透気度  $G$  ( $\text{秒}/\text{in}^2/\text{cmHg}/100\text{cm}^3/100\mu\text{m}$ ) とした。

(5) 最大孔径  $D_1$

バブルポイント法から求まるバブルポイント ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) を最大孔径  $D_1$  ( $\mu\text{m}$ ) として換算した。

(6) 透過法による見掛けの孔径  $D_2$

透気度  $G$  と孔径  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) との関係は、膜厚  $t$  ( $\mu\text{m}$ )、気孔率  $\varepsilon$  (%)、及び曲路率  $\tau$  を用いて次式の通りとなる。

$$G = 7.649 \times t \times \tau^2 \div (\varepsilon \times d)$$

一方、透水量  $W$  と孔径  $d$  との関係は、膜厚  $t$ 、気孔率  $\varepsilon$ 、及び曲路率  $\tau$  を用いて次式の通りとなる。

$$W = 1.138 \times 10^7 \times d^2 \times \varepsilon \div (\tau^2 \times t)$$

10  $\tau$ 、 $\varepsilon$  及び  $t$  を消去すると、孔径  $d$  は次式の通りに整理することができる。透気度  $G$  及び透水量  $W$  を測定し、次式から、透過法による見掛けの孔径  $D_2$  ( $\mu\text{m}$ ) を算出した。

$$d = 1.149 \times 10^{-8} \times W \times G = D_2$$

(7) 最大孔径と見掛けの孔径の比率

15 最大孔径  $D_1$  と透過法による見掛けの孔径  $D_2$  との比率を次式の通りに定義し孔径均一性の指標とした。

最大孔径と見掛けの孔径の比率 = 最大孔径  $\div$  透過法による見掛けの孔径

(8) 引張破断強度及び引張破断伸度

(株) 島津製作所製オートグラフ AG-A 型を用いて、試験片の幅 10 mm、  
20 試験片の長さ 100 mm、チャック間距離 (標線距離) 50 mm、引張速度 200 mm/分、測定温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  の試験条件で引張試験を行った。破断荷重 ( $\text{kgf}$ )、破断伸び (mm) 及び膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) から次式の通りに、破断強度 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) 及び破断伸度 (%) を求めた。

$$\text{引張破断強度} = \text{破断荷重} \div \text{膜厚} \times 10^4$$

25  $\text{引張破断伸度} = \text{破断伸び} \times 2$

(9) 突き刺し強度及び突き刺し深さ

カトーテック社製圧縮試験機 KES-G 5 を用いて、針先端の屈曲半径 0.5 mm、突き刺し速度 2 mm/秒、測定温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  の試験条件で突き刺し試験を行い、荷重と深さの相関曲線を測定した。該相関曲線における破壊点での最

大荷重 (gf) 及び膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) から、次式の通りに膜厚  $100\mu\text{m}$  に規格化して突き刺し強度 ( $\text{gf}/100\mu\text{m}$ ) とした。

$$\text{突き刺し強度} = 100 \times \text{最大荷重} \div \text{膜厚}$$

また、前記突き刺し試験において、破壊点における針の深さを突き刺し深さ (mm) と定義した。

#### (10) 突き刺し試験におけるエネルギー

前記突き刺し試験において観測された荷重 (gf) と深さ (mm) の相関曲線において、開始点 (深さ 0 mm) から破壊点 (突き刺し深さ) までの領域を積分し、膜厚  $100\mu\text{m}$  に規格化してエネルギー ( $\text{mJ}/100\mu\text{m}$ ) と定義した。

#### 10 (11) 破裂強度

有効長  $10\text{cm}$  の中空糸状微多孔膜を試料とし、これをエポキシ樹脂を用いて治具に固定して、レギュレーター付きの窒素ポンペに装着した。次にレギュレーターにより圧力を  $1\text{kgf}/\text{cm}^2$  区切りで昇圧し、各圧力において1分間保持して破裂の有無を判定した。破裂圧力 ( $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ )、膜厚 ( $\mu\text{m}$ )、及び中空糸の内直径 ( $\mu\text{m}$ ) から、次式の通りに破裂強度 ( $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) を算出した。

$$\text{破裂強度} = 0.5 \times \text{破裂圧力} \times \text{内直径} \div \text{膜厚}$$

#### (12) 微多孔膜の断面構造観察

適当な大きさに切り取った微多孔膜にエタノールを含浸し、液体窒素温度で凍結切断することにより断面を剖出したものを導電性両面テープにより試料台に固定し、金コーティングを施して検鏡用試料とした。高分解能走査型電子顕微鏡装置 (HRSEM) を用い、加速電圧  $5.0\text{kV}$ 、及び所定倍率で微多孔膜の断面構造観察を行った。

下記 (A) で定義される層、又は (B) で定義される層については、前記断面構造の写真撮影を、膜厚方向の全体像が写真のレイアウト枠内に入る拡大倍率 (例えば膜厚が  $200\mu\text{m}$  程度ならば  $400$  倍が好適である) から、 $15000$  倍の拡大倍率まで、少なくとも4段階に変えて行い、判定を行った。図11に模式図として掲載したような球晶間ボイドが、前記の拡大倍率を変えて撮影した写真のいずれにも存在しないような層を (A) 層と定義し、一方、球晶間ボイドが

存在するような層を（Ｂ）層と定義した。（Ａ）層と（Ｂ）層が共存する断面構造を有する微多孔膜の場合、概ね、（Ａ）層は微多孔膜の表層部付近に微多孔膜の表面と平行な層として形成され、一方（Ｂ）層は微多孔膜の内層部に形成される傾向がある。

- 5      （Ａ）層と（Ｂ）層の比率は、前記断面構造の写真に関して、膜厚に占める各層の厚みの比率を、少なくとも１０点計測して平均値として求めた。

（Ａ）微細孔が球晶内ボイドである層

（Ｂ）微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層

### （１３）球晶の検出

- 10      微多孔膜を薄くスライスして薄片を作製し、微多孔膜を浸食しないような有機溶剤をしみ込ませ、直ちに偏光顕微鏡を用いてマルタ十字の観察を行った。ここで有機溶剤としては、ポリフッ化ビニリデン樹脂製の微多孔膜に関しては、塩化メチレンを使用した。拡大倍率は２００倍以上が好ましく、さらには４００倍以上と高いほど好ましい。図１２には典型的なマルタ十字（十文字型の偏光像）の
- 15      態様を掲載した。このように球晶は、マルタ十字の偏光像を観察することにより検出できる。

### （１４）相分離機構の同定

- （株）東洋精機製作所製ラボプラストミル（型式３０Ｃ１５０）に２軸スクリー（型式Ｒ１００Ｈ）を装着したものを混練装置として使用した。熱可塑性樹脂、可塑剤等を所定の比率で混合した組成物をラボプラストミルに投入し、スクリー回転数５０ｒｐｍとして、所定の温度で熔融混練した。この際の混練時間は自由に選択できるが、混練トルクが安定するまでに必要とする時間や、樹脂の分解劣化の防止を考慮すると、５～１０分が好ましい。次にスクリー回転数を１０ｒｐｍに設定し、スクリー混練を継続したままヒーターを切断して混練物
- 20      を空冷することにより、混練温度（℃）と混練トルク（ｋｇ・ｍ）との相関を測定し特性図を得た。特性図において、冷却に伴って混練トルクが急上昇する温度を固液相分離に伴う変曲点とみなすことができる。概ね、ポリフッ化ビニリデン樹脂と可塑剤からなる組成物を使用した場合には、後述する参考例１及び図１に記載の通り、約１００℃～約１７０℃の範囲に前記固液相分離に伴う変曲点が存

在する。ただし、特性図において、前記固液相分離に伴う変曲点より高い温度範囲において、冷却に伴って混練トルクが急降下する温度を有する場合があります、このような場合は液液相分離系と同定することができる。したがって、冷却に伴って混練トルクが急上昇する温度を有し、かつ、混練トルクが急上昇する温度より  
5 高い温度範囲に、混練トルクが急降下する温度を有さない相分離系を熱誘起型固液相分離と定義した。

(15) 熱誘起型固液相分離点  $T_C$ 、結晶化点  $T_C^0$ 、及び結晶融点  $T_M^0$

熱可塑性樹脂、可塑剤等を所定の比率で混合した組成物をラボプラストミルに投入し、スクリー回転数 50 rpm として、所定の温度で熔融混練して混合物  
10 を調製して測定用試料とした。パーキンエルマー社製熱分析装置 (DSC - Pyris 1) を用い、試料重量 5 ~ 10 mg、冷却速度 10 °C/分、及び 20 ~ 300 °C の範囲より任意に選択できる走査温度の条件下で、冷却過程における発熱ピーク温度を観測し、これを熱誘起型固液相分離点  $T_C$  (°C) と定義した。  
熱可塑性樹脂の結晶化点  $T_C^0$  (°C) についても熱誘起型相分離点の測定と同様に  
15 にして測定した。熱可塑性樹脂の結晶融点  $T_M^0$  (°C) については、昇温速度及び冷却速度を 10 °C/分とし、2 サイクル目の昇温過程における吸熱ピークを観測し、これを結晶融点  $T_M^0$  と定義した。

(16) 冷却速度

冷却固化の際に水のような冷媒浴中で固化させる場合の冷却速度は、赤外線温度計を用い、次のようにして求めた。無色透明な熔融状態の組成物を冷風を当てて冷却し、組成物が結晶化を伴って固化して白色に変化する温度を赤外線温度計を用いて測定し、固化温度 (°C) を決定した。次に、該組成物を冷媒浴中に引き込んで冷却固化させる際に、冷媒浴に接触する直前の組成物の温度を赤外線温度計を用いて測定し、初期温度 (°C) とした。さらに、該組成物を冷媒浴に接触  
25 させた瞬間から、該組成物が冷却固化して白色に変化するまでの固化時間 (秒) を計測して、次式の通りに冷却速度 (°C/分) を算出した。

冷却速度 =  $60 \times (\text{初期温度} - \text{固化温度}) \div \text{固化時間}$

また、冷却固化の際に、冷却プレス機のような金型を利用した場合の冷却速度は、熱電対センサーを熔融状態の組成物の中に差し込んで、温度と時間を計測するこ



とにより求めた。

#### 参考例 1

ポリフッ化ビニリデン樹脂（ホモ重合体、重量平均分子量 25 万、密度  $1.78 \text{ g/cm}^3$ 、 $T_M^0 = 173^\circ\text{C}$ 、 $T_C^0 = 148^\circ\text{C}$ ）40 重量%、及びフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）60 重量%を混合し、ラボプラストミルに投入した。混練温度  $240^\circ\text{C}$ 、スクリー回転数 50 rpm で 5 分間の熔融混練を行い、樹脂温度並びに混練トルクが安定するのを待った。次にスクリー回転数を 10 rpm に設定し、スクリー混練を継続したままヒーターを切断して、開始温度  $240^\circ\text{C}$  から均一溶液を空冷することにより、温度低下に伴う混練トルクの変化を観察し、相分離機構の評価を行った。図 1 に記載の特性図から、該組成物の相分離機構は熱誘起型固液相分離であると判明した。

#### 実施例 1

ポリフッ化ビニリデン樹脂（ホモ重合体、重量平均分子量 25 万、密度  $1.78 \text{ g/cm}^3$ 、 $T_M^0 = 173^\circ\text{C}$ 、 $T_C^0 = 148^\circ\text{C}$ ）40 重量%、フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）60 重量%からなる組成物をラボプラストミルを用い、混練温度  $200^\circ\text{C}$ 、スクリー回転数 50 rpm で 10 分間混練して均一溶液を得た。得られた均一溶液を  $200^\circ\text{C}$  の加熱プレス機でシート状に成形した後、冷却プレス機を用いて冷却速度を約  $600^\circ\text{C}/\text{分}$  で冷却固化させ、シートを得た。その後、ヘキサンを使用してフタル酸ジシクロヘキシルを抽出除去し、付着したヘキサンを乾燥除去して微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の引張破断強度及び伸度はいずれも高い数値を示し、また、最大孔径と見掛けの孔径との比率は 4.9 と小さいため孔径の均一性が高いことが判明した。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。走査型電子顕微鏡を用いて撮影した微多孔膜の断面構造写真を図 2、図 3 及び図 4 に示す。該断面構造写真から、得られた微多孔膜は球晶が境界を有することなく相互に接合しており、微細孔が球晶内ボイドである層（A）が 100% を占めていることが判明した。得られた微多孔膜の測定結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2

- 可塑剤としてフタル酸ジアミル（DAP）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。得られた微多孔膜の物性を表 1 に、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した微多孔膜の断面構造写真を図 5 に示す。該断面構造写真から、得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイドである層（A）が 39%、微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層（B）が 61%を占めていることが判明した。

#### 比較例 1

- 10 可塑剤としてフタル酸ジブチル（DBP）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。走査型電子顕微鏡を用いて撮影した微多孔膜の断面構造写真を図 6 及び図 7 に示す。該断面構造写真から、得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層（B）が 100%を占めていることが判明した。したがって、表 1 に記載の通り、得られた微多孔膜の強度や孔径の均一性は、極めて劣るものであった。

#### 比較例 2

- 20 可塑剤としてフタル酸ジエチル（DEP）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層（B）が 100%を占めていることが判明した。したがって、表 1 の通り、得られた微多孔膜の強度や孔径の均一性は、実施例 1 と比較すると極めて劣るものであった。

#### 実施例 3

冷却固化の際に冷却プレスを用いず、20℃の水中に投入して冷却速度を約 1

0 0 0 0℃/分で冷却したこと以外は実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表 2 に、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した微多孔膜の断面構造写真を図 8 に示す。

#### 比較例 3

- 5 冷却固化の際に冷却プレスを用い、冷却速度を約 4 0℃/分としたこと以外は実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表 2 に示す。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。走査型電子顕微鏡を用いて撮影した微多孔膜の断面構造写真を図 9
- 10 に示す。該断面構造写真から、得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層（B）が 1 0 0 %を占めていることが判明した。表 2 に記載の通り、冷却速度を遅くすると、得られた微多孔膜の強度や孔径の均一性が劣るものとなった。

#### 実施例 4

- 15 ポリフッ化ビニリデン樹脂を 2 0 重量%、フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）を 8 0 重量%としたこと以外は実施例 3 と同様の方法で微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイドである層（A）が 1 0 0 %を占めていることが判明した。得られた微多孔膜の物性を表 2 に示す。
- 20

#### 実施例 5

- 実施例 1 で使用したポリフッ化ビニリデン樹脂 4 0 重量%、フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP） 6 0 重量%からなる組成物をヘンシェルミキサーを用いて
- 25 7 0℃で攪拌混合した後、冷却して粉体状としたものをホッパーから投入し、3 5 mm二軸押出機を用いて 2 0 0℃で熔融混練し均一溶液を得た。続いて 1 0 0  $\mu$  mのリップ隙間に調節したコートハンガーダイから押し出し、2 本の冷却ロールで挟み込んで冷却固化させシートを得た。その後、ヘキサンを使用してフタル酸ジシクロヘキシルを抽出除去し、付着したヘキサンを乾燥除去して微多孔膜を

得た。冷却固化の際の冷却速度は約  $1000^{\circ}\text{C}/\text{分}$  であった。また、該混合物の熱誘起型固液相分離点は  $136^{\circ}\text{C}$  であり、これから相分離点降下定数は  $20.0^{\circ}\text{C}$  と算出された。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、

5 球晶が存在することが判明した。走査型電子顕微鏡を用いて得られた微多孔膜の断面構造を観察したところ、微細孔が球晶内ボイドである層 (A) が  $100\%$  を占めていることが判明した。得られた微多孔膜の物性は、膜厚  $380\mu\text{m}$ 、気孔率  $63\%$ 、透水量  $380\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{時}/100\mu\text{m}$ 、最大孔径  $0.057\mu\text{m}$ 、引張破断強度  $150\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、引張破断伸度  $320\%$  であった。

#### 10 実施例 6

ポリフッ化ビニリデン樹脂 (SOLVAY 社製、SOLEF1012、結晶融点  $173^{\circ}\text{C}$ ) を  $45$  重量%、フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP) を  $55$  重量%としたこと以外は実施例 1 と同様の方法で微多孔膜を得た。該混合物の熱誘起型固液相分離点は  $138^{\circ}\text{C}$  であり、これから相分離点降下定数は  $18.2^{\circ}\text{C}$  と算

15 出された。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイドである層 (A) が  $100\%$  を占めていることが判明した。得られた微多孔膜の物性を表 3 に示す。

#### 20 実施例 7

ポリフッ化ビニリデン樹脂を  $50$  重量%、フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP) を  $50$  重量%としたこと以外は実施例 1 と同様の方法で微多孔膜を得た。該混合物の熱誘起型固液相分離点は  $140^{\circ}\text{C}$  であり、これから相分離点降下定数は  $16.0^{\circ}\text{C}$  と算出された。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用い

25 て偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイドである層 (A) が  $100\%$  を占めていることが判明した。得られた微多孔膜の物性を表 3 に示す。

#### 比較例 4

- ポリフッ化ビニリデン樹脂（SOLVAY社製、SOFEF1012、結晶融点173℃）17重量%、ジメチルアセトアミド66重量%、及びイソプロピルアルコール17重量%からなる混合物を60℃で攪拌して溶解した。得られた溶液を50℃でガラス板上にキャストし、直ちに30℃に温調された水42重量%、
- 5 ジメチルアセトアミド51重量%、イソプロピルアルコール7重量%からなる溶液中に浸漬して凝固させ、水、エタノールで順次洗浄した後乾燥して平膜状の微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の断面構造において球晶は形成されていなかった。得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

#### 比較例5

- 10 ポリフッ化ビニリデン樹脂（SOLVAY社製、SOFEF1012、結晶融点173℃）18重量%、ジメチルアセトアミド72重量%、及びポリエチレングリコール（和光純薬製、重量平均分子量2万）10重量%からなる混合物を55℃で攪拌して溶解した。得られた溶液を50℃でガラス板上にキャストし、直ちに30℃に温調された水中に浸漬して凝固させ、水、エタノールで順次洗浄した
- 15 後乾燥して平膜状の微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の断面構造において球晶は形成されていなかった。微多孔膜表面には緻密なスキン層が存在した。

#### 実施例8

- 実施例1で使用したポリフッ化ビニリデン樹脂40重量%、及びフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）60重量%からなる組成物をヘンシェルミキサーを用
- 20 いて70℃で攪拌混合した後、冷却して粉体状としたものをホッパーから投入し、35mm二軸押出機を用いて200℃で熔融混練し均一溶液を得た。続いて、中空内部に空気を流しつつ、内直径0.9mm、外直径1.49mmの環状オリフィスからなる紡口より中空糸状に押し出し、20℃の水浴中で冷却固化させてカセに巻き取った。その後、ヘキサンでフタル酸ジシクロヘキシルを抽出除去し、
- 25 付着したヘキサンを乾燥除去して微多孔膜を得た。冷却固化の際の冷却速度は約5000℃/分であった。また、該混合物の熱誘起型固液相分離点は136℃であり、これから相分離点降下定数は20.0℃と算出された。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。走

査型電子顕微鏡を用いて得られた微多孔膜の断面構造を観察したところ、微細孔が球晶内ボイドである層（A）が100%を占めていることが判明した。得られた微多孔膜の物性は、膜厚 $209\mu\text{m}$ 、気孔率62%、透水量 $270\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{時}/100\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.053\mu\text{m}$ 、引張破断強度 $170\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、引張破断伸度400%であった。

#### 実施例9

ポリフッ化ビニリデン樹脂（SOLVAY社製、SOFEF1012、結晶融点 $173^\circ\text{C}$ ）を45重量%、フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）を55重量%としたこと以外は実施例8と同様の方法で微多孔膜を得た。該混合物の熱誘起型固液相分離点は $138^\circ\text{C}$ であり、これから相分離点降下定数は $18.2^\circ\text{C}$ と算出された。得られた微多孔膜の薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて偏光像を観察したところ、微多孔膜の断面構造の全層に渡ってマルタ十字が観測され、球晶が存在することが判明した。走査型電子顕微鏡を用いて撮影した微多孔膜の断面構造写真を図10に示す。得られた微多孔膜の断面構造において、微細孔が球晶内ボイドである層（A）が100%を占めていることが判明した。得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

#### 実施例10

実施例8において得られた中空糸状の微多孔膜を $150^\circ\text{C}$ に制御したオープン中に30分間置くことにより加熱処理を施した。得られた微多孔膜の物性は、膜厚 $190\mu\text{m}$ 、気孔率58%、透水量 $150\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{時}/100\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.051\mu\text{m}$ 、引張破断強度 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、引張破断伸度310%であった。実施例8で得られた微多孔膜と比較すると、引張破断強度がさらに高い数値となった。また、得られた微多孔膜を $130^\circ\text{C}$ の水蒸気滅菌用オートクレーブ内に1時間放置したが、寸法変化は認められず、耐熱性に優れていた。

#### 比較例6

ポリエチレン樹脂（重量平均分子量20万、密度 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $T_M^0 = 135^\circ\text{C}$ ）をホッパーから35mm二軸押出機に投入した。さらに組成物の比率がポリエチレン樹脂30重量%、及び流動パラフィン（ $37.8^\circ\text{C}$ における動粘度 $13.4\text{cSt}$ ）70重量%となるように、押出機に流動パラフィンを注入

して200℃で熔融混練し均一溶液を得た。続いて、中空内部に空気を流しつつ、内直径0.9mm、外直径1.49mmの環状オリフィスからなる紡口より中空糸状に押し出し、水浴中で冷却固化させてカセに巻き取った。その後、ヘキサンで流動パラフィン抽出除去し、付着したヘキサンを乾燥除去して微多孔膜を得た。冷却固化の際の冷却速度は約5000℃/分であった。得られた微多孔膜を130℃の水蒸気滅菌用オートクレーブ内に1時間放置したところ、約30%の寸法収縮が認められ、十分な耐熱性を有していなかった。

#### 実施例11

実施例8において得られた中空糸状の微多孔膜に、酸素濃度100ppmの窒素置換雰囲気下において3Mradの電子線照射を行い、直ちにグラフト法による親水化処理を施した。親水化処理は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート6重量%、t-ブタノール20重量%、及び水74重量%の混液を用い、窒素置換雰囲気下において、微多孔膜を該混液に室温で1時間浸漬した後、水洗、乾燥することにより行った。得られた微多孔膜は、水中に入れると自然に湿潤するほど親水性が高く、水処理用途の分離膜や蛋白質の吸着を嫌う医用分離膜等に好適であった。

表 1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
可塑剤種	DCHP	DAP	DBP	DEP
樹脂の濃度 C [重量%]	40	40	40	40
熱誘起型固液相分離点 $T_c$ [°C]	136	131	122	116
相分離点降下定数 $\alpha$ [°C]	20.0	28.3	43.3	53.3
冷却速度 [°C/分]	600	600	600	600
膜厚 t [ $\mu\text{m}$ ]	193	176	176	173
微細孔が球晶内ポイドである層 (A) [%]	100	39	0	0
微細孔が球晶内ポイドおよび球晶 間ポイドである層(B) [%]	0	61	100	100
気孔率 $\varepsilon$ [%]	64	58	53	47
透気度 G [秒/ $\text{in}^2/\text{cmHg}/100\text{cm}^3/100\mu\text{m}$ ]	4170	2960	330	17
透水量 W [ $\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{時}/100\mu\text{m}$ ]	330	530	1350	17700
最大孔径 $D_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.078	0.131	0.683	0.933
透過法による見掛けの孔径 $D_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.016	0.018	0.0051	0.0035
最大孔径と見掛けの孔径の比率 $D_1/D_2$	4.9	7.3	130	270
引張破断強度 [ $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ]	91	60	35	31
引張破断伸度 [%]	160	35	4	3



表 2

	実施例3	比較例3	実施例4
可塑剤種	DCHP	DCHP	DCHP
樹脂の濃度 C [重量%]	40	40	20
熱誘起型固液相分離点 $T_c$ [°C]	136	136	126
相分離点降下定数 $\alpha$ [°C]	20.0	20.0	27.5
冷却速度 [°C/分]	10000	40	10000
膜厚 t [ $\mu\text{m}$ ]	335	363	188
微細孔が球晶内ポイドである層 (A) [%]	100	0	100
微細孔が球晶内ポイドおよび球晶 間ポイドである層(B) [%]	0	100	0
気孔率 $\varepsilon$ [%]	60	68	82
透気度 G [秒/ $\text{in}^2/\text{cmHg}/100\text{cm}^3/100\mu\text{m}$ ]	4800	2460	1550
透水量 W [ $\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{時}/100\mu\text{m}$ ]	300	510	2070
最大孔径 $D_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.055	0.247	0.120
透過法による見掛けの孔径 $D_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.020	0.014	0.037
最大孔径と見掛けの孔径の比率 $D_1/D_2$	2.8	17	3.3
引張破断強度 [kgf/ $\text{cm}^2$ ]	130	39	23
引張破断伸度 [%]	280	9	170

表 3

	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5	実施例 8	実施例 9
微多孔膜の形態	平膜状	平膜状	平膜状	平膜状	中空 糸状	中空 糸状
樹脂の濃度 〔重量%〕	45	50	17	18	40	45
熱誘起型固液相分離点 T <sub>c</sub> [°C]	138	140	—	—	136	138
相分離点降下定数 $\alpha$ [°C]	18.2	16.0	—	—	20.0	18.2
膜厚 〔 $\mu\text{m}$ 〕	196	202	120	126	209	71
気孔率 〔%〕	52	47	65	68	62	54
最大孔径 〔nm〕	32	26	100	62	53	27
透水量 〔L/m <sup>2</sup> /atm/時/100 $\mu\text{m}$ 〕	82	56	1250	850	270	87
突き刺し強さ 〔gf/100 $\mu\text{m}$ 〕	320	386	129	112	—	—
突き刺し深さ 〔mm〕	3.2	3.3	1.5	1.2	—	—
突き刺し試験のエネル ギー 〔mJ/100 $\mu\text{m}$ 〕	7.6	8.4	0.9	0.7	—	—
破裂強度 〔kgf/cm <sup>2</sup> 〕	—	—	—	—	—	70
引張破断強度 〔kgf/cm <sup>2</sup> 〕	146	195	67	59	170	343
引張破断伸度 〔%〕	252	264	52	48	400	740

注) — : 測定せず

#### 産業上の利用可能性

本発明の耐熱性微多孔膜は、高強度で、孔径均一性に優れた層を有することから、理想的な微粒子除去性能と透過性能を期待することができる。さらに、ウィルス除去に有効に使用しうる孔径を持つ微多孔膜を提供することも可能であるこ

5   とから産業上、大いに有用である。

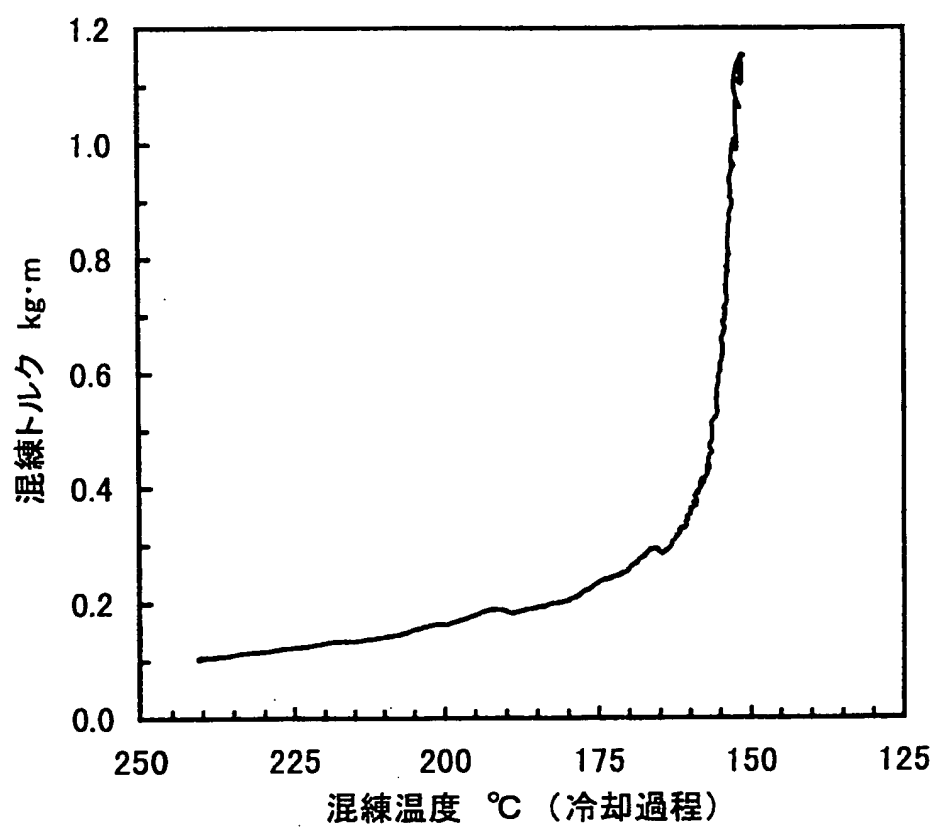
## 請求の範囲

1. 結晶融点が140～300℃の熱可塑性樹脂を含む耐熱性微多孔膜であつて、該微多孔膜が膜厚方向に形成された層状構造を有し、該層状構造が下記
  - 5 (A) で定義される層5～100%及び(B)で定義される層95～0%を含む耐熱性微多孔膜：
    - (A) 微細孔が球晶内ボイドである層、
    - (B) 微細孔が球晶内ボイド及び球晶間ボイドである層。
  2. バブルポイント法で求めた最大孔径が10～150nm、気孔率が30～
    - 10 90%である請求項1に記載の耐熱性微多孔膜。
    3. バブルポイント法で求めた最大孔径が10～50nmである請求項2に記載の耐熱性微多孔膜。
    4. 熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン樹脂である請求項1、2又は3に記載の耐熱性微多孔膜。
    - 15 5. 結晶融点が140～300℃の熱可塑性樹脂及び可塑剤を含み、且つ熱誘起型固液相分離点を有する組成物を加熱して均一熔融し、50℃/分以上の冷却速度で冷却固化し、次いで該可塑剤の実質的部分を除去することを含む微多孔膜の製造方法であつて、上記組成物が下記式(1)で定義する相分離点降下定数
      - (α) 0～40℃を有する耐熱性微多孔膜の製造方法：
        - 20 
$$\alpha = 100 \times (T_C^0 - T_C) \div (100 - C) \quad (1)$$

(式中、αは相分離点降下定数(℃)、 $T_C^0$ は熱可塑性樹脂の結晶化点(℃)、 $T_C$ は組成物の熱誘起型固液相分離点(℃)、Cは組成物中の熱可塑性樹脂の濃度(重量%)を表す)。
        - 25 6. 加熱処理を施すことを含む請求項5に記載の耐熱性微多孔膜の製造方法。
        7. 親水化処理を施すことを含む請求項5又は6に記載の耐熱性微多孔膜の製造方法。
        8. 熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン樹脂である請求項5、6又は7に記載の耐熱性微多孔膜の製造方法。
        9. 可塑剤がフタル酸ジシクロヘキシル又はフタル酸ジアミルである請求項8

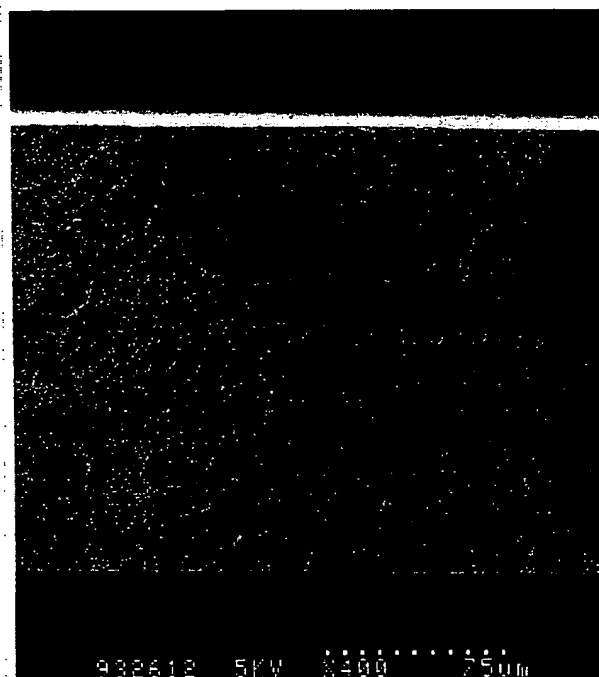
に記載の耐熱性微多孔膜の製造方法。

FIG.1



2/12

FIG.2



3/12

FIG.3

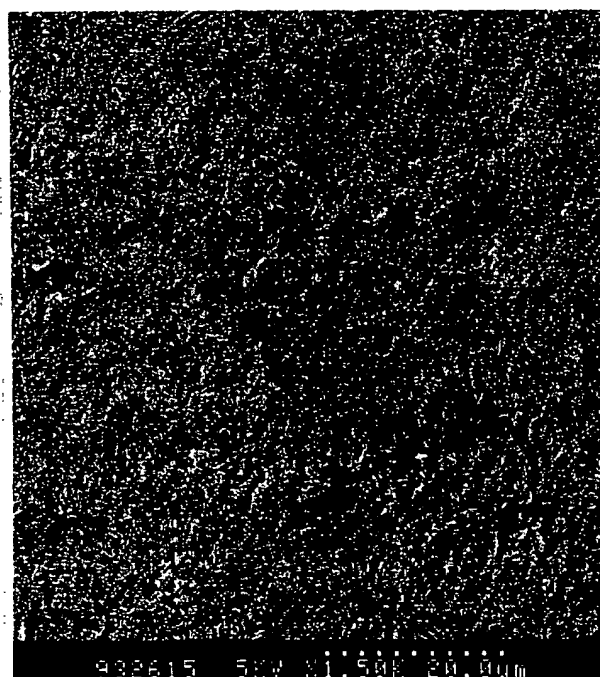
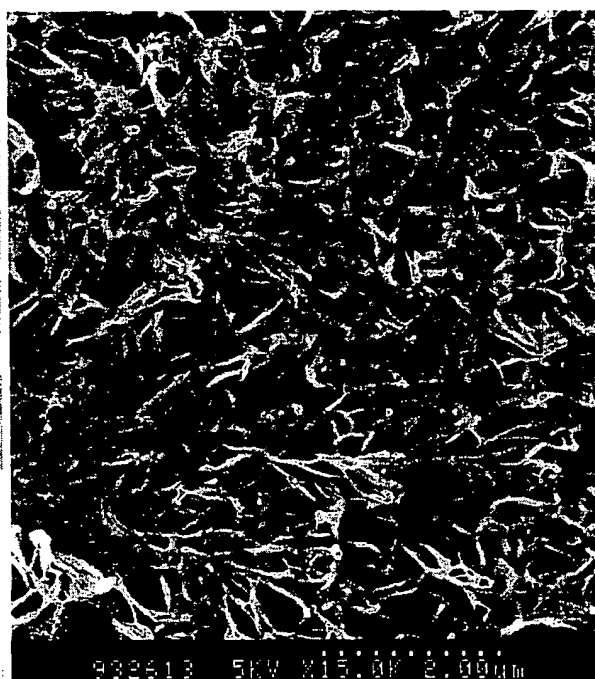


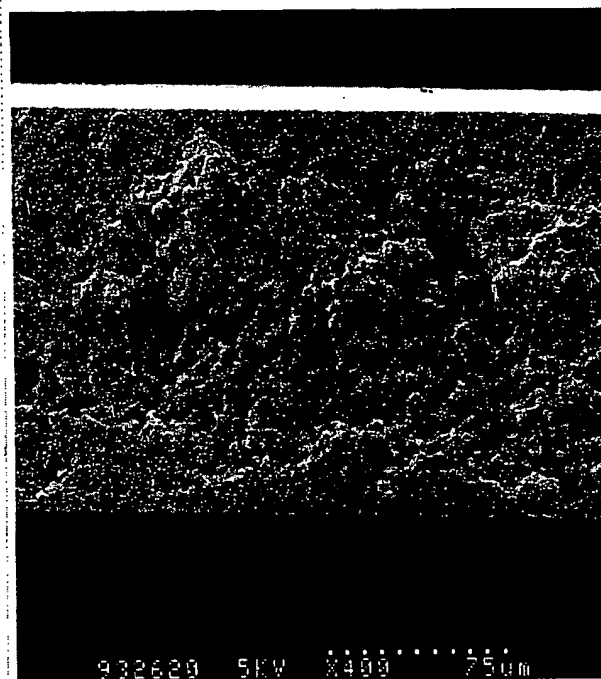


FIG.4



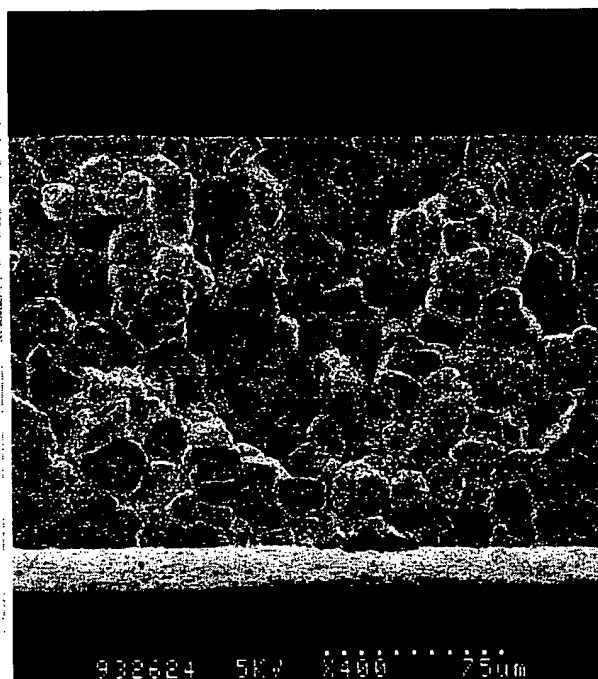
5/12

FIG.5



6/12

FIG.6



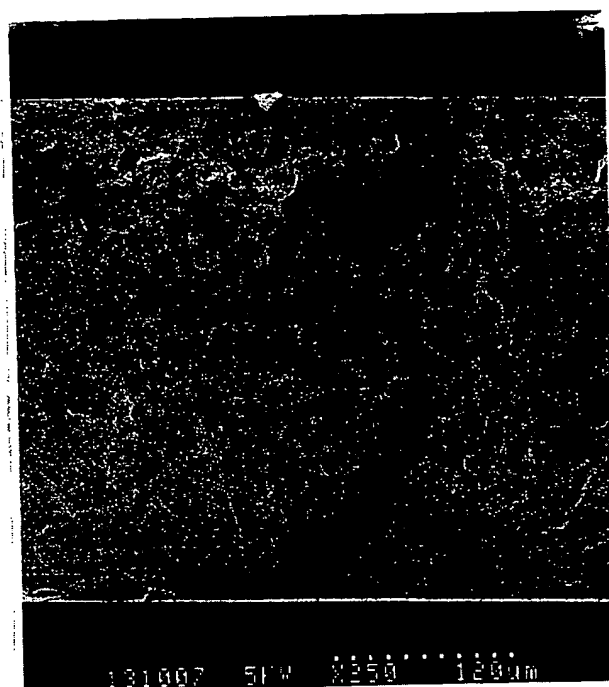
7/12

FIG.7



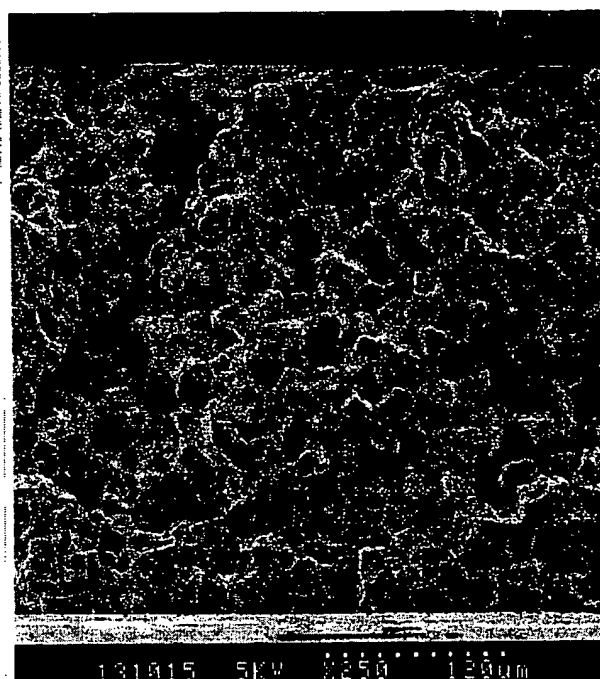
8/12

FIG.8



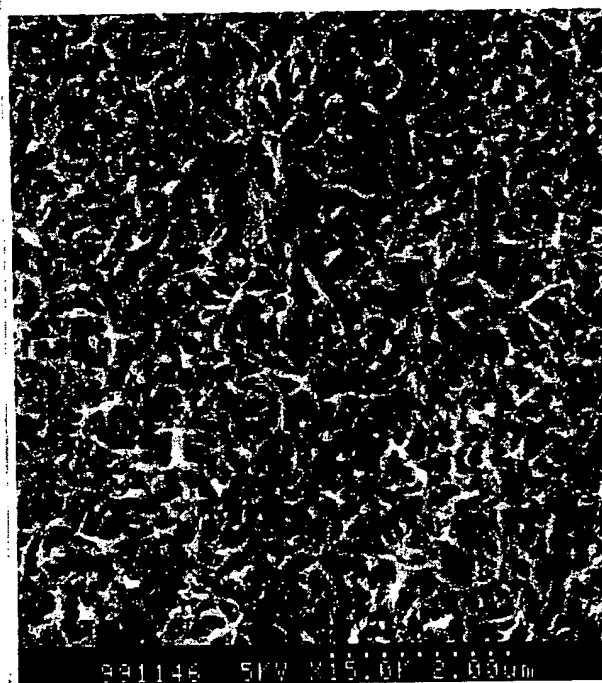
9/12

FIG.9



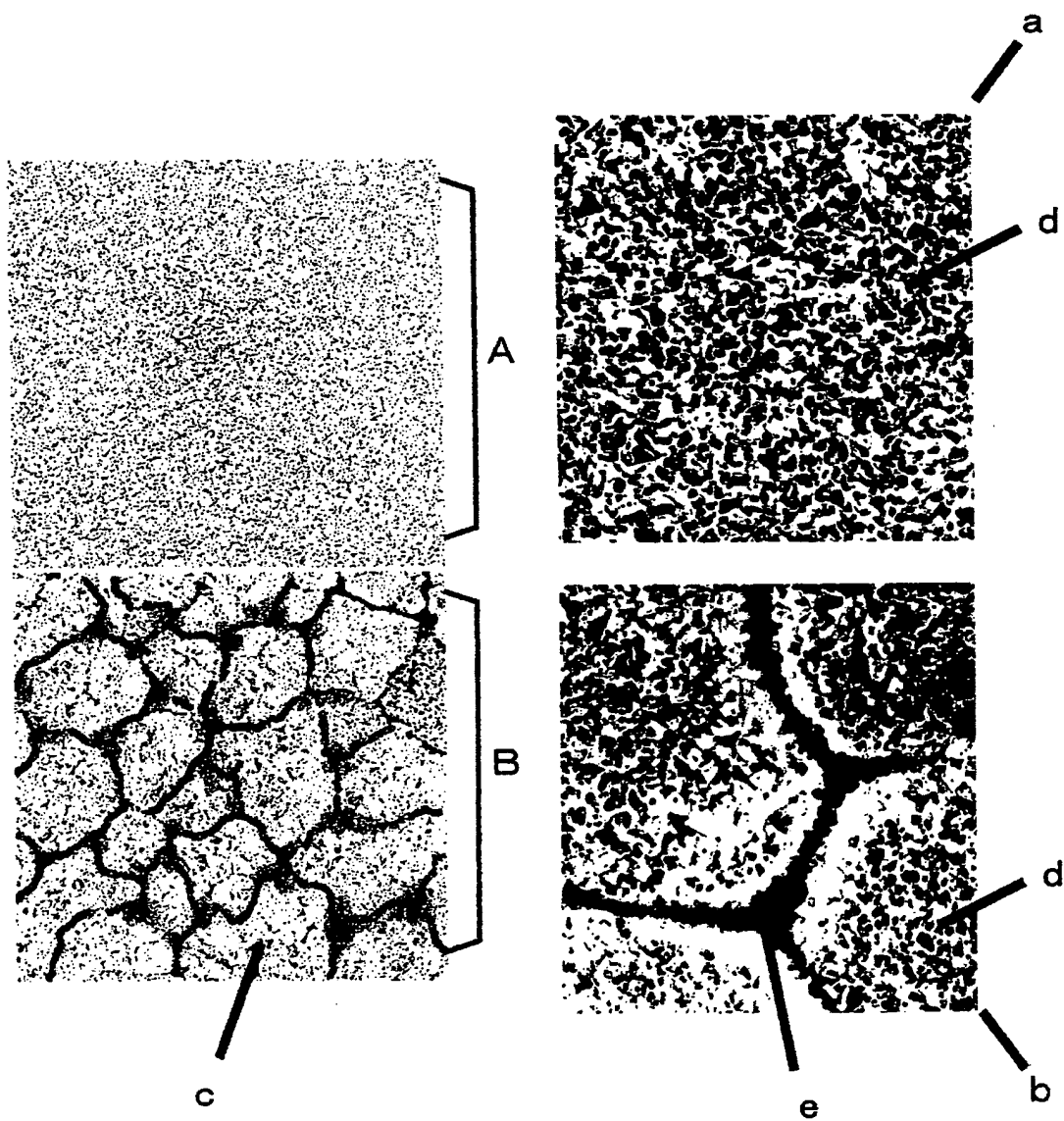
10/12

FIG.10



11/12

FIG.11





12/12

FIG.12



f

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07313

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D69/02, B01D71/34, B32B5/32, C08J9/26,  
C08F14/22, A61M1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D69/02, B01D71/34, B32B5/32, C08J9/26,  
C08F14/22, A61M1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG) : (B01D69/02+B01D71/34) \* (VOID) + (B32B5/32+C08J9/26+C08F14/22) \* (V  
OID\*MEMBRANE)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 2000-15066, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; description, Par. Nos. 0020 to 0028 (Family: none)	1-9
A	US, 5514461, A (KUREHA CHEM CO LTD), 07 May, 1996 (07.05.96), Claims; description, Column 2, line 30 to Column 3, line 48 & JP, 7-173323, A	1-9
A	JP, 60-97001, A (Teijin Limited), 30 May, 1985 (30.05.85), Claims (Family: none)	1-9
A	US, 4399035, A (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 August, 1983 (16.08.83), Claims & JP, 56-56202, A & EP, 37836, A & DE, 3067672, A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 January, 2001 (12.01.01)

Date of mailing of the international search report  
23 January, 2001 (23.01.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D69/02, B01D71/34, B32B5/32, C08J9/26,  
C08F14/22, A61M1/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D69/02, B01D71/34, B32B5/32, C08J9/26,  
C08F14/22, A61M1/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2000
日本国登録実用新案公報	1994-2000
日本国実用新案掲載公報	1996-2000

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI(DIALOG) : (B01D69/02+B01D71/34)\*(VOID)+(B32B5/32+C08J9/26+C08F14/22)\*(VOID\*MEMBRANE)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 2000-15066, A (旭化成工業株式会社), 18. 1月. 2000 (18. 01. 00), 特許請求の範囲, 明 細書段落0020~0028 (ファミリーなし)	1-9
A	US, 5514461, A (KUREHA CHEM CO LTD), 07. 5月. 1996 (07. 05. 96), 請求の範囲、 明細書第2欄第30行~第3欄第48行 & JP, 7-173323, A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉江 渉

印

4D

9441

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 60-97001, A (帝人株式会社), 30. 5月. 1985 (30. 05. 85), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-9
A	US, 4399035, A (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 16. 8月. 1983 (16. 08. 83), 請求の範囲 & JP, 56-56202, A & EP, 37836, A & DE, 3067672, A	1-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**